

USSR STATE COMMITTEE FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

SPECIFICATION  
to Author's Certificate

(54) (57) Method for preparing high-dispersed titanium dioxide including burning up of titanium tetrachloride in a mixture comprising oxygen-containing gas and hydrogen, *characterized* in that, in order to provide the preparation of the task product having increased photosensitivity, a preliminary dried and heated at  $70 - 100^{\circ}\text{C}$  air, as the oxygen-containing gas, is supplied for burning; the burning process being carried out at  $700 - 1000^{\circ}\text{C}$ , and the obtained product, at the same time, is treated with water vapor at  $170 - 200^{\circ}\text{C}$ .

The aim of the present invention is to provide the preparation of high-dispersed titanium dioxide having increased photosensitivity.

Example 1.  $100 \text{ nm}^3$  of dried and heated up to  $100^{\circ}\text{C}$  air, 10 l of  $\text{TiCl}_4$  and  $40 \text{ nm}^3$  of hydrogen are supplied to the burning device. The prepared mixture is burnt up at  $1000^{\circ}\text{C}$ , and then the product of burning is treated with water vapor at  $180^{\circ}\text{C}$ .

The photosensitivity of the prepared titanium dioxide is evaluated by the specific photosensitive activity thereof in the reaction of reduction of methylene blue.

Titanium dioxide prepared according to Example 1 has particle size of  $0.02 - 0.04 \text{ }\mu\text{micron}$ , specific surface of  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  and photosensitive activity of  $3.0 \text{ mg/ml} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{min}$ , while titanium dioxide prepared according to the known method has photosensitive activity of  $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mg/ml} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{min}$ .

Thus, the given data shows that the method for preparing high-dispersed titanium dioxide according to the proposed invention provides the preparation of the task product having photosensitivity substantially exceeding photosensitivity of titanium dioxide prepared according to the known method.

The technical-and-economic effectiveness of this invention is determined by high photosensitivity of high-dispersed titanium dioxide, what permits to use it widely as a photocatalyst for reduction - oxidation processes and, in particular, for the additive technology for the preparation of printed-circuit cards, as well as for the production of photographic materials.



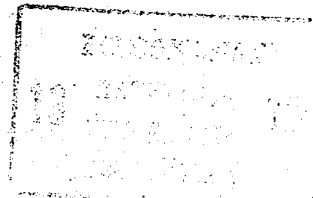
СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1043154 A

3 (51) C 09 C 1/36

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3353589/23-26  
(22) 21.07.81  
(46) 23.09.83. Бюл. № 35  
(72) Я.С.Мазуркевич, М.И.Хома,  
Н.И.Зозуля, И.М.Кобаса и В.И.Ва-  
таманюк  
(71) Черновицкий ордена Трудового  
Красного Знамени государственный  
университет  
(53) 546.824-31:539.215.4(088.8)  
(56) 1. Патент США № 3709984,  
кл. C 01 G 23/04, опублик. 1973.  
2. Патент Англии № 1052896,  
кл. C 01 G 23/04, опублик. 1964

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКО-  
ДИСПЕРСНОЙ ДВУОКСИ ТИТАНА, вклю-  
чающий сжигание тетрахлорида тита-  
на в смеси, состоящей из кислородо-  
содержащего газа и водорода, о т -  
л и ч а ю щ и й с я тем, что, с  
целью обеспечения получения целе-  
вого продукта с повышенной fotocув-  
ствительностью, в качестве кислородо-  
содержащего газа на сжигание подают  
предварительно осушенный и нагретый  
при 70-100°C воздух, процесс сжи-  
гания ведут при 700-1000°C, а полу-  
ченный при этом продукт обрабаты-  
вают парами воды при 170-200°C.

(19) SU (11) 1043154 A

Изобретение относится к способам получения высокодисперсной двуокиси титана, используемой в качестве светочувствительного компонента в фотографических материалах, фотокатализаторах, а также при производстве печатных плат аддитивным методом.

Известен способ получения высокодисперсной двуокиси титана путем жидкофазного гидролиза сульфата титана, включающий суспендирование двуокиси титана в воде, обработку полученной суспензии щелочным агентом, фильтрование полученного осадка, термообработку его, отбеливание и размалывание прокаленного продукта. Полученная таким образом двуокись титана имеет кристаллическую структуру анатаза и размер частиц до 0,1 мкм [1].

Недостатком этого метода является большое количество трудоемких операций, а также возможность загрязнения двуокиси титана неконтролируемыми примесями, снижающими ее фотокаталитическую активность.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является способ получения высокодисперсной двуокиси титана, включающий сжигание предварительно нагретого до 350°C тетрахлорида титана в смеси, состоящей из кислорода или окиси углерода и водорода с некоторым избытком кислорода при 1200-1400°C.

Приготовленная таким образом двуокись титана имеет модификацию рутила и характеризуется достаточно высокой степенью дисперсности [2].

Однако светочувствительность ее очень низка, а удельная фотокаталитическая активность ее, определяемая по реакции восстановления метиленового голубого, составляет всего 2,5-3,0 · 10<sup>-5</sup> мг/мл · м<sup>2</sup>/мин.

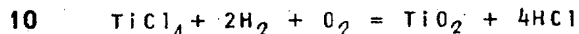
Целью изобретения является обеспечение получения высокодисперсной двуокиси титана с повышенной светочувствительностью.

Поставленная цель достигается способом получения высокодисперсной двуокиси титана, включающим сжигание тетрахлорида титана в смеси, состоящей из предварительно осушенного и нагретого кислородсодержащего газа и водорода, в качестве кислородсодержащего газа на сжигание подают предварительно осушенный и нагретый при 70-100°C воздух, процесс сжигания ведут при 700-1000°C, а полученный при этом продукт обрабатывают парами воды при 170-200°C.

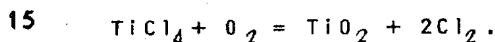
Предлагаемый способ получения высокодисперсной двуокиси титана обеспечивает светочувствительность целевого продукта, на несколько порядков превышающую светочувствитель-

ность двуокиси титана, полученной по известному способу.

Физико-химическая сущность предлагаемого способа заключается в процессе протекания пламенного гидролиза паров тетрахлорида титана в водородно-кислородном пламени при недостатке кислорода по следующей реакции



Частично протекает также реакция



В результате образуется высокодисперсная пирогенная двуокись титана с нестехиометрическим составом, состоящая из двух модификаций - анатаза и рутила, вследствие чего материал является высокодефектным с большой парамагнитной восприимчивостью, что определяет его высокую светочувствительность.

Последующая обработка полученного продукта парами воды проводится для освобождения поверхности двуокиси титана от адсорбированных на ней газов HCl и Cl<sub>2</sub>.

Выбор температурных условий проведения процесса по предлагаемому изобретению определяется следующим.

Интервал температур 70-100°C обусловлен необходимостью достижения стопроцентной гомогенизации паров тетрахлорида титана с заданным количеством осушенного транспортируемого воздуха в условиях испарения, что обеспечивает однородность и высокую дисперсность продукта на стадии пламенного гидролиза. Понижение температуры ниже 70°C ведет к недостаточной концентрации паров тетрахлорида титана в смеси и снижению однородности продукта. Повышение температуры выше 100°C ведет к укрупнению частиц целевого продукта.

50 Температура пламенного гидролиза 700-1000°C лимитируется как скоростью протекания процесса получения высокодисперсной двуокиси титана, так и структурой получаемого продукта. При температуре ниже 700°C скорость процесса резко падает и реакция гидролиза-окисления не доходит до конца, что существенно снижает светочувствительность целевого продукта. 55 Повышение температуры выше 1000°C нарушает соотношение анатазной и рутильной форм двуокиси титана, что приводит к уменьшению удельной поверхности и светочувствительности получаемого продукта. 60 65

Уменьшение температуры обработки парами воды ниже  $150^{\circ}\text{C}$  также снижает фоточувствительность целевого продукта, а обработка при температуре выше  $200^{\circ}\text{C}$  увеличивает расход энергии, без существенного изменения фоточувствительности.

Процесс получения двуокиси титана по предлагаемому изобретению является непрерывным технологическим циклом и осуществляется следующим образом.

Сухой воздух при  $70-100^{\circ}\text{C}$  насыщают парами тетрахлорида титана, пропуская его в поверхностном испарителе над поверхностью подогретого  $\text{TiCl}_4$ , смешивают его с водородом и полученную смесь подают на сжигающее устройство. Образующиеся в процессе двуокись титана на выходе обрабатывают парами воды.

**Пример 1.** На сжигающее устройство подают  $100 \text{ нм}^3$  осушенного и нагретого до  $100^{\circ}\text{C}$  воздуха,  $10 \text{ л } \text{TiCl}_4$  и  $40 \text{ нм}^3$  водорода. Приготовленную смесь сжигают при  $1000^{\circ}\text{C}$ , а затем продукт сжигания обрабатывают парами воды при  $180^{\circ}\text{C}$ .

Фоточувствительность полученной двуокиси титана оценивают по ее удельной фотокаталитической активности в реакции восстановления метиленового голубого.

Полученная по примеру двуокись титана имеет размер частиц  $0,02-0,04 \text{ мкм}$ , удельную поверхность  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  и фотокаталитическую активность  $3,0 \text{ мг/мл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мин}$ , в то время как двуокись титана, приготовленная по известному способу имеет фотокаталитическую активность  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мин}$ .

**Пример 2.**  $100 \text{ нм}^3$  осушенного и нагретого до  $70^{\circ}\text{C}$  воздуха,  $10 \text{ л } \text{TiCl}_4$  и  $40 \text{ нм}^3$  водорода сжига-

ют при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Затем продукт сжигания обрабатывают парами воды при  $200^{\circ}\text{C}$ .

Полученная двуокись титана имеет удельную поверхность  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  и фотокаталитическую активность  $2,9 \text{ мг/мл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мин}$ .

**Пример 3.** На сжигающее устройство подают  $100 \text{ нм}^3$  осушенного и нагретого до  $100^{\circ}\text{C}$  воздуха,  $20 \text{ л } \text{TiCl}_4$  и  $40 \text{ нм}^3$  водорода. Смесь сжигают при  $700^{\circ}\text{C}$ , а затем продукт сжигания обрабатывают парами воды при  $200^{\circ}\text{C}$ .

Полученная двуокись титана имеет удельную поверхность  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  и фотокаталитическую активность  $2,0 \text{ мг/мл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мин}$ .

**Пример 4.** Двуокись титана получают аналогично примеру 3, но обработку продукта сжигания парами воды проводят при  $150^{\circ}\text{C}$ .

Полученная двуокись титана имеет удельную поверхность  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  и фотокаталитическую активность  $0,9 \text{ мг/мл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мин}$ .

Таким образом приведенные данные показывают, что способ получения высокодисперсной двуокиси титана по предлагаемому изобретению обеспечивает получение целевого продукта с фоточувствительностью значительно превышающей фоточувствительность двуокиси титана, приготовленной по известному способу.

Технико-экономическая эффективность данного изобретения определяется высокой фоточувствительностью высокодисперсной двуокиси титана, что позволяет широко использовать ее в качестве фотокатализатора для окислительно-восстановительных процессов и, в частности, для аддитивной технологии получения печатных плат, а также для производства фотографических материалов.

Составитель В. Божевольнов

Редактор Н. Рогулич Техред М. Костик

Корректор А. Ильин

Заказ 7261/27

Тираж 639

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4